## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-92122 (P2001-92122A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl.7		線別記号	ΡI			テーマコード(参考)
G03F	7/004	506	G03F	7/004	506	2 H O 2 5
	7/11	503		7/11	503	5 F O 4 6
H01L	21/027		H01L	21/30	574	

#### 審査開求 未請求 請求項の数8 OL (全 8 頁)

(21)出顧番号	特順平11-265408	(71)出礦人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出顧日	平成11年9月20日(1999.9.20)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(72)発明者	
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			京応化工業株式会社内
		(72)発明者	
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			京応化工業株式会社内
		(74)代理人	100101960
			弁理士 服部 平八
			最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 反射防止隠形成用組成物及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

(條正有)

【課題】ドライエッチング速度がホトレジストに比べて 速い反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】(A)(i)一般式化1

SI  $(OR^1)_a (OR^2)_b (OR^3)_c (OR^4)_d$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ炭素数1~4のアルキル甚又はフェニル基)で表わされる化合物、

(ii) 一般式化2

R5Si (OR6) e (OR7) f (OR8) g

(式中、R<sup>5</sup>は水楽、炭素数1〜4のアルキル甚又はフェニル基、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ炭素数1〜3のアルキル基又はフェニル基)で表わされる化合物及び

(iii) 一般式化3

R9R10S i (OR11) h (OR12) ;

(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水素、炭素数  $1 \sim 4$ のアルキル 基又はフェニル基、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ はモれぞれ炭素数  $1 \sim 3$  のアルキル基又はフェニル基)で送わされる化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物。(B) 前紀(A) 成分と給合し得る破換基をその検違中に有する少なくと も 1 種の高吸光性物質を含有することを特徴とする反射 防止膜形成用組成物。

[特許請求の範囲]

(請求項1] (A) (i) 一般式化1

化工

Si (OR<sup>3</sup>) a (OR<sup>2</sup>) b (OR<sup>3</sup>) c (OR<sup>4</sup>) d (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ炭菜数 1 ~ 4のアルキル甚又はフェニル基。a、b、c及びdは、0 ≦ a ≦ 4、0 ≤ b ≦ 4、0 ≤ b ≦ 4、5 で が つ a + b + c + d = 4 の条件を紹たす整数である) で来わされる化合物、(11) 一般式化 2

(化2) R5Si (OR6) 。(OR7) f (OR8) g

(式中、 $R^5$ は水素、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル甚又はフェニル基、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ炭素数 $1\sim 3$ のアルキル基又はフェニル基、e、「及びgは、 $0\le a\le 3$ 、 $0\le b\le 3$ 、 $0\le c\le 3$ 、 $0\le d\le 3$ であって、かつe+f+g=3の条件を消たす整数である)で表わされる化合物及び(i=1) 一般で化る

(化3] R9R10Si (OR11) h (OR12) j

(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水栗、炭素数  $1 \sim 4$  の7 ルキル 基又はフェニル基、 $R^{11}$  及び $R^{12}$ はそれぞれ炭素数  $1 \sim 3$  のアルキル基又はフェニル基、 R及び 1 は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$  であって、かつh+i=2 の条件を満たす整数である)で表わされる化合物から遊ばれる少なくとも1種の合物、(B) 前記(A) 成分と縮合し得る 監換基をその構造中に有する少なくとも1種の高吸光性物質を含有することを特徴とする反射防止膜形成用程成物。

[請求項2] 請求項1記載の反射防止膜形成用組成物が さらに(C)酸触媒、(D)有機溶媒及び(E)水を含 有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

[請求項3] 請求項2記載の反射防止酸形成用組成物の (A) 成分及び(B) 成分が、酸触媒の作用で加水分解 され、かつアルコール含者監が15重量%以下に調整さ れた塗布被であることを特徴とする請求項2記載の反射 防止腹形成用組成物。

【請求項4】(A)成分が(i)及び(ii)の化合物からそれぞれ選ばれた2種以上からなり、その配合割合がモル比で1:9~9:1であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項5】(B)成分の配合遺が(A)成分のSiO 2換算の固形分線度に対して10~40異盤%の範囲に あることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項 に記載の反射防止眼形成用組成物。

【請求項6】 (D) 成分が多価アルコールの全ての水鼓 基をアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル額 であることを特徴とする請求項2配報の反射防止膜形成 用組成物。

[請求項8] 請求項3記載の反射防止膜形成用組成物を 使用することを特徴とするレジストパターンの形成方 注

(発明の詳細な説明)

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、反射防止膜形成用組成 物及びレジストパターンの形成方法。さらに詳しくはリ ソグラフィー技術によりパターン形成を行う際の基板か らの反射光の感影響を低減させ、かつエッチング速度の 高い反射防止膜形成用組成物及び該組成物を用いたレジ ストパターンの形成方法に関する。

[0002]

(従来技術) IC. LS [ 第の半導体製造工程、液晶装 示素子の製造工程、サーマルヘッド等の回路基板の製造 工程ではホトレジストを用いた微細加工が行われている が、近年、この微細加工が一段と微細化が要求されるよ るになり、使用する放射線も激紫外線(波長300nm 以下)からエキシマレーザー光などへと短波長化する傾 向にある。こうした放射線の短波長化に伴いホトレジス ト層も頑膜化する必要があるが、ホトレジスト膜を薄膜 化すると基板面からの反射光による定在波等の悪影響を 受け易くなり、良好なレジストパターンの形成を困難に していた。この問題を解決するものとしてホトレジスト と基板との間に反射防止膜 (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) & 設ける方法が広く検討され、吸光剤とポリマー材料から なる有機型反射防止膜等が反射防止膜として提案され た。前記反射防止膜の例として特開平8-87115号 公報 禁腿平月-292715号公報又は特別平10-228113号公報等に記載のヒドロキシルアルキル基 あるいはアルコキシアルキル基で置換した架橋剤成分、 ベンゾフェノン系、ジフェニルスルホン系あるいはジフ ェニルスルホキシド系の染料成分及び場合によりアクリ ル系樹脂成分を含有するリソグラフィー用下地材や特開 平10-204328号公報に記載のキノリニル基、 N、OもしくはSの環置換基を持つキノリニル基、フェ ナントレニル基、アクリジル基又はアルキレンアントラ セン基を含有してなる樹脂パインダー及びグリコールウ リル等の架橋材からなる反射防止組成物などが挙げられ る。前記有機型反射防止膜形成用材料に要求される特性 としては、放射線に対して大きな吸収能を有すること、 ホトレジストとインターミキシングを起こさないこと、 基板上の段差を平坦化すること、ドライエッチング速度 がホトレジストに比べて速くエッチング選択比がとり易 い、露光後の現像工程で用いられる現像液に対して十分 な副性を有するなどが挙げられるが、これら公報記帳の 反射防止膜形成用組成物は、前記特性、特にエッチング 速度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比をと り易くする点において十分ではなかった。

【0003】また、特別平3-272131号公報、特

脚平6-56560号公報には i 線、g線等の露光光に 対して吸収能を有する染料成分を含有するSOG組成物 を反射防止膜として用いることが配破されているが、こ れら公報配職の染料成分では高エッチング速度が造成で きない上に、ホトレジスト層を到限する際の現像液耐性 も不十分で、現像後のエッチング工程において、アンダ ーカットあるいはサイドエッチングと呼ばれる現象を引 き起こし、半導体デバイスに重大な支降をもたらす原因 となった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、 本発明者等は飲意研究を続けた結果、特定のシラン化合 物に前記シラン化合物と陥合し得る個複基をその構造 に有する高級収性物質を含有させた反射防止膜形成 成物、さらにこの組成物を有機溶機中で酸触媒の存在下 にて加水分解すると、エッチング速度が選く、放射線に 対して大きな吸収能を有する上に関で液に対する十分な 耐性を有する反射防止膜形成用組成物が得られることを 見出した。そして前記反射防止膜形成用組成物を用いる ことで厚膜の反射防止膜が形成でき基板上に段差があっ て呼順の反射防止膜が形成でき基板上に段差があっ たものである。すなわち たものである。すなわち

【0005】本発明は、ドライエッチング速度がホトレジストに比べて遊くエッチング遊択比がとり易い上に、 現像液に対する十分な耐性を有する反射防止膜形成用組 成物を提供することを目的とする。

[0006] また、本発明は、基板上の段差を容易に平 坦化できる反射防止膜形成用組成物を提供することを目 的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記反射防止膜形成用 組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供する ことを目的とする。

[8000]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は. (A) (i) 一般式化4

[00009]

[4:4]

 $Si.(OR^1)_a(OR^2)_b(OR^3)_c(OR^4)_d$ (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ炭素数  $1\sim 4$ のアルキル甚又はフェニル甚、a . b、 c 及びdは、 $0\le a\le 4$ 、 $0\le b\le 4$ 、 $0\le c\le 4$ 、 $0\le d\le 4$ であって、かつa+b+c+d=4の条件を過たす竪数である)で扱わされる化合物、( $\{i\}$ )一般式化5

[0010]

【化5】 R<sup>5</sup>S i (OR<sup>6</sup>) <sub>e</sub> (OR<sup>7</sup>) <sub>↑</sub> (OR<sup>6</sup>) <sub>g</sub> (式中、R<sup>5</sup>は水菜、炭菜数1~4のアルキル基又はフェニル誌、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ炭菜数1~3のアルキル基又はフェニル茲、e、f及びgは、0≤a≤3、0≤b≤3、0≤b≤3、0≤d≤3であって、かつe+f+g=3の条件を微たす整数である)で扱わさ

れる化合物及び(iii)一般式化6

[0011]

[(K6] R9R10S; (OR11) h (OR12);

(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水梁、炭梁数  $1 \sim 4$ のアルキル 速又はフェニル基、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ はそれぞれ炭深数  $1 \sim 3$ のアルキル越又はフェニル基、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ (2) さ  $1 \le 2$ であって、かつト・1 = 2の条件を満た す窓数である)で表わされる化合物から選ばれる少なく とも 1 種の化合物。 (B) 前記 (A) 成分と総合し得る 鑑 機基をその構造中に有する少なくとも 1 種の高吸光性 物質を含有することを特徴とする反射防止腺形成用組成 物数 2がレジストパターンの形成方法に係る。

【0012】本発明の反射防止膜形成用組成物を有機溶 剤に溶解し、水の存在下で酸触媒の作用で加水分解して 得た徐布液、好ましくはアルコール含有量が15重量% 以下の塗布液で形成した反射防止膜は、反射光などを十 分吸収でき、定在波の悪影響がない上に、エッチング速 度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比がとり 易く厚膜にでき、露光後の現像工程で用いられる現像液 に対する十分な耐性を有し、基板上に段差があっても容 易に平坦化できる。この反射防止膜形成用組成物中に含 右する (A) 成分としては、前記 (i)、 (ii) 及び (i i i) の化合物から選ばれる少なくとも1種が用い られ、(i)の化合物としては、例えばテトラメトキシ シラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラ ン、テトラプトキシシラン、テトラフェニルオキシシラ ン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエ トキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリ メトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブト キシシラン. モノメトキシトリフェニルオキシシラン、 ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメ トキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメ トキシジプトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシ シラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリプトキシ **エノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブ** トキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシ ラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、 ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロ ポキシモノメトキシモノプトキシシラン、ジプロポキシ モノエトキシモノブトキシシラン、ジプトキシモノメト キシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノ プロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロ ポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシラ ンまたはそれらのオリゴマーが挙げられ、中でもテトラ メトキシシラン、テトラエトキシシランまたはそれらの オリゴマーが好ましい。

[0013] また、(ii) の化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリフ ロポキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキ シモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラ

ン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモ ノエトキシシラン、ジフェニオキシルモノメトキシシラ ン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニル オキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポ キシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノブ ロポキシジェトキシシラン、モノブトキシジメトキシシ · ラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルト リメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチル トリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エ チルトリプロポキシシラン、エチルトリフェニルオキシ シラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエ トキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、プ チルトリメトキシシラン、プチルトリエトキシシラン、 ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリフェニルオキ シシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチ ルモノメトキシジエトキシシラン、プロビルモノメトキ シジェトキシシラン、 プチルモノメトキシジェトキシシ ラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチル モノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメト キッジプロポキシシラン。エチルモノメトキシジフェニ ルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシ ラン プロビルモノメトキシジフェニルオキシシラン。 ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメ トキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキ シブロポキシシラン、プロピルメトキシエトキシブロポ キシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラ ン. メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラ ン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラ ン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシ ラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシ ランなどが挙げられ、中でもトリメトキシシラン、トリ

エトキシシランが好ましい。 [0014] さらに、(i i i) の化合物としては、例 えばジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキ シシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシ シラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシフェニル オキシシラン、エトキシブロポキシシラン、エトキシフ ェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチル メトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メ チルメトキシプロボキシシラン、メチルメトキシフェニ ルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメ トキシプロポキシシラン、エチルジフェニルオキシシラ ン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエト キシシラン、プロビルエトキシプロポキシシラン、プロ ピルジエトキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラ ン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシ シラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキプロボ キシシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチ ルフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、 ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシ

シラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエ トキシブロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラ ン、ジェチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシブロ ポキシシラン ジェチルジェトキシシラン ジエチルエ トキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラ ン ジプロビルジェトキシシラン、ジプロビルジフェニ ルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチル ジェトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブ チルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメ トキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチル エチルジプロポキシシラン、メチルエチルジフェニルオ キシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチル プロピルジエトキシシラン、メチルプチルジメトキシシ ラン、メチルプチルジエトキシシラン、メチルプチルジ プロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシ ラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピ ルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラ ン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチ ルジメトキシシラン、プロピルプチルジエトキシシラ ン、ジプチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキ シプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラ ンなどが挙げられ、中でもジメトキシシラン、ジエトキ シシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシ シランが好ましい。

「0015〕上記(i)~(lii)の化合物は適宜選択して用いることができるが、中でも(i)と(li)の化合物の組み合わせたものが現像波耐性、保存安定性の良さから好ましい。前記組合せの配合制合は、モル比で1:9~9:1、好ましくは1:7~5:1の範囲がよい。配合制合が前記随即を造脱すると限にクラックが発生し易くなり、また保存安定性も低下して好ましくない。

【0016】本発明の(B)成分としては、前記(A) 成分と縮合し得る置換基をその構造中に有するものであ って、ホトレジスト中の感光成分の感光特性波長域にお ける光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射光に よって生じる定在波や基板表而の段差による乱反射を妨 げるものであればよく、特に制限はないが、例えば水酸 基及び/又はカルボキシル基の置換した、スルホン系化 合物、ベンゾフェノン系化合物、アントラセン系化合物 並びにナフタレン系化合物などが挙げられる。特に少な くとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン系化 合物及びベンゾフェノン系化合物、少なくとも1脳の水 酸基及び/又はヒドロキシアルキル基を有するアントラ ヤン系化合物、カルボキシル基及び/又は水酸基を有す るアントラセン系化合物、少なくとも1例のカルボキシ ル基及び/又は水酸基が置換したナフタレン系化合物が 好ましい。前記ピスフェニルスルホン系化合物として は、例えばピス(ヒドロキシフェニル)スルホン類、ビ ス(ポリヒドロキシフェニル)スルホン額があり、具体

的にはビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3. 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) スルホ ン、ピス(2、3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、 ビス (2. 4-ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (2. 4-ジヒドロキシー6-メチルフェニル) スルホ ン、ビス(5-クロロー2、4-ジヒドロキシフェニ ル) スルホン、ビス (2, 5-ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3、4-ジヒドロキシフェニル) スル ホン、ビス (3.5-ジヒドロキシフェニル) スルホ ン、ビス(2、3、4ートリヒドロキシフェニル)スル ホン、ビス(2、3、4ートリヒドロキシー6ーメチル フェニル) スルホン、ピス(5ークロロー2、3、4ー トリヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (2.4.6 ートリヒドロキシフェニル)スルホン、ピス(5-クロ ロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル) スルホンが挙げら れ、また、ベンゾフェノン系化合物としては、具体的に 2 4ージヒドロキシベンゾフェノン、2、3、4ート リヒドロキシベンゾフェノン、2、2'、4、4'ーテ トラヒドロキシベンゾフェノン、2、2'、5、6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2、2'ージヒドロ キシー4-メトキシベンゾフェノン、2、6-ジヒドロ キシー4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒド ロキシー4、4'ージメトキシベンゾフェノン、4ージ メチルアミノー2', 4'ージヒドロキシベンゾフェノ ン、4-ジメチルアミノ-3'、4'-ジヒドロキシベ ンソフェノンなどが挙げられる。さらに少なくとも1個 の水酸基又はヒドロキシアルキル基を有するアントラセ ン系化合物としては、一般式化?

[0017] [化7]

3. 4. 5. 6. 7. 8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセンセン・9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9. 10-ジヒドロキシメチルアントラセンなどが挙げられる。

【0018】ナフタレン系化合物としては、與体的に1 ーナアトール、2 ーナフトール、1 ーナフタリンエタノ ール、2 ーナフタリンエタノール、1、3 ーナフタリン ジオール、ナフタリン-1 ーカルボン酸、ナフタリン-2 ーカルボン酸、ナフタリンー1、4 ージカルボン酸、 ナフタリン-2、3 ージカルボン酸、ナフタリン-2、6 ージカルボン酸、ナフタリン-1 ー酢酸などが挙げられる。

[0019] 上紀高級収性物質の配合量は、(A) 成分のSiO2機算の固格分組度で10~50重量%、好ましくは15~40重量%の範囲がよい。前紀範囲を逸脱すると反射光の吸収が十分でなく定在波の影響を低減することができない。

[0020] 本発明の(C) 成分は、従来慎用されている有機酸、無機酸のいずれも使用できる。前配有機酸としては、半酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンー1-スルホン酸、ナフタレンー2-スルホン酸、ナフタレンー1-スルホン酸、ナフタレンー2-スルホン酸とが特性501、また、無機酸としては、底酸、りン酸、硝酸、塩酸などが使用できる。特に得られた塗布液の臭さから有機カルボン酸、有機スルホン酸又はそれらの混合物が肝ましい。中でも、リン酸、硝酸が好適である。

【0021】上記(C)成分は水の存在下でシラン化合物を加水分解するが、水の添加配は、シラン化合物の合計1モル当たり、1.5~4.0モルの範囲が許ましい。 危触媒は水を添加したのち加えて良いし、また、般性酸を水と混合して酸水溶液として加えてもよいが、使用する酸触媒の重は、加水分解系件の徹度が300~800pm、特に40~600pmの範囲になる。 立に剛製されるのがよい。さらに、加水分解反応は、流 常5~100時間程度で完了するが、反応時間を短躺させるには、80℃を超えない加熱電度で加熱するのがよ

【0022】上記名成分を(D)成分の有樣溶媒に溶解して反射紡止膜形成角壁布被が輻射されるが、使用する有限溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ブロピルアルコール、ブチルアルコール、ジェチレングリコール、ブロピレングリコール、グリセリン、トリエテレングリコール、エチレングリコール、アリモリン、トリエテルンペースチレールでは、スチレングリコールをインチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ

コールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノ ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエー テル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエ **チレングリコールモノプロビルエーテル、ジエチレング** リコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモ ノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエ ーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、 プロピレングリコールモノブチルエーテルのような多価 アルコールのモノエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチ ル、酢酸プチルのようなエステル額、アセトン、メチル エチルケトン、メチルイソアミルケトンのようなケトン 額、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレング リコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロ ピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、 プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレング リコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメ チルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテ ル. ジエチレングリコールメチルエチルエーテルのよう な多価アルコールエーテルをすべてアルキルエーテル化 した多価アルコールエーテル類などが挙げられる。中で も多価アルコールエーテルをすべてアルキルエーテル化 した多価アルコールエーテル類、特にアルキレングリコ ールジアルキルエーテル類が好ましい。

【0023】上記有機溶媒は単独でも、2種以上を組み 合わせて用いてもよいが、その使用量はシラン化合物の 合計1モル当たり10~30モルの範囲が好ましい。こ のように調製された塗布液は、そのまま使用できるが、 途布液中の固形分濃度の調整のため、希釈溶媒で希釈し てから使用してもよい。前記希釈溶媒としては上配有機 溶媒が使用できる。そして、塗布液の調製においては、 使用したアルコール溶媒あるいはシラン化合物の加水分 解反応により生成するアルコールの量が塗布液全量に対 して15重量%以下とすることが重要である。アルコー ル最が15重量%を超えて残存すると、H-Si基とア ルコールが反応して、RO-Si基が生成し易くなり、 塗布液がゲル化し保存安定性が劣る上に、クラックが発 生するようになる。アルコール分が過剰に混入した場合 には減圧蒸留で除去するが、減圧蒸留は真空度30~3 00mmHg、好ましくは50~200mmHg、温度 20~50℃で2~6時間行うのがよい。

(0024)上記反射防止販形成用組成物の(A)成分及び(B)成分の配合割合を選択することで形成される反射防止限は課又は徳となるが、反射防止販が確であると屈折率(n)は低くなりエッチング速度は速くなる。一方、反射防止販が確であると、屈折率が高くなるがエッチング速度は低くなる。さらに(B)成分の配合量により吸光係数(k)が変化するので、本発明の反射防止販形成用組成物は、使用する放射線により前配に値及びk値を選択するように(A)及び(B)成分の種類、配合投资源状するのがよい、k値ごついていえば、例えば

放射線をArFエキシマレーザー光としたとき(C)成分をスルホン系化合物又はベンゾフェノン系化合物に、また、KrFエキンマレーザー光のときにはアントラセン系又はナフタレン系化合物を選択することで高いk値が係られ反射防止能が向しする。

(0025] 本発明の反射防止膜形成用組成物の使用方法として、シリコンウエーハ、ガラス基板、回路系板などの基板上に本発明の反射防止膜形成用組成物からなる途布被をスピンナーなどの強布手段を用いて途布し、次いて、該整布膜上にホトレジスト膜を形成し、このレジスト膜に遠紫外線、エキシマレーザ光などの放射線を絡光装置を用いて選択的に照射し、現像してレジストパターンを形成したのち、エッチング処理して甚板を選択的にエッチングする方法などが挙げられる。

#### [0026]

【発明の実施の形態】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

#### [0027]

#### 【実施例】実施例1

トリメトキシシラン236.58g(1.44モル).テトラメトキシシラン236.58g(1.44モル).テトラメトキシシラン108.72g(0.72モル)、アントラセンー9ーメタノール28.51エーテル2117.71g(20.4モル)、水129.6g(7.2モル)及び線開酸432μ1を配合し溶液を得た。この溶液を150mmHg、40℃で4時間減圧蒸留し、周形分濃度9.0重量%、アルコール濃度3.8 電量%の反射防止膜形成角板砂を調製した。

[0028] 上紀反射防止順形成用組成物をスピンナー 法によりシリコンウエーハ上に塗布し、80℃で60秒 間乾燥処理を行い、さらに130℃で60秒間加熱し、 3000人の反射防止膜を形成した。

【0029】次に、上紀反射防止膜上に化学増幅型ポジ型ホトレジストであるDP-611HL(東京応化工業社製)をスピンナーにより塗布しホトレジスト層を形成した。次いでマスクパターンを介して紹小投影露光瓷別 NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて32型 NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて33型を行い、2、38重電光テトラメチルアンモニウム上ドロキシド水溶液で、現像処理し、純水にて洗浄してレジストパターンを得た。該レジストパターンの形状をSEM(走電管)開酸剤で観察したところ良好な矩形形状をなし、0.18μmのラインアンドスペースパターンであった。

(0030] 上紀碑製した反射防止膜形成用組成物を用いて形成した反射防止腺をフッ業系のエッチングガス (CF4+CHF3+He) (OAPM-416: 東京応 化工業社製) を用いて、30mTorr、出力150 W、温度20℃にて、ドライエッチング処理を行った。 そのときのエッチング速度及びホトレジスト膜に対する 反射防止艦のエッチング速度の比である選択比を測定し たところ、表1のとおりであった。

【0031】上記エッチング速度は膜原測定器であるプ ロメトリクス (KLAテンコール社製) を用いてエッチ ング前の膜厚及び所要時間エッチングした後の膜厚を測 定し、反射防止膜の膜減り量を1分間当たりに換算して 求めた値である。

## [0032] 実施例2

トリメトキシシラン236.58g(1.44モル)。 テトラエトキシシラン108、72g(0、72モ

ル)、ビスフェノールS(ビス(4 - ヒドロキシフェニ ル) スルホン) 25.89g(0.10モル)、水12 9. 6g (7. 2モル) 及び設硝酸 432 μ l を配合し 溶液を得た。この溶液を150mmHg、40℃で4時 間減圧蒸留し、固形分濃度9.0重量%、アルコール濃 度3.8重量%の反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0033】上記反射防止膜形成用組成物を、実施例1 と同様の操作を用いてウェーハ上に塗布して反射防止膜 を形成した。該反射防止膜に対して、実施例1と同様の 手段を用いてドライエッチング処理を行い、そのエッチ ング速度、及びホトレジスト膜に対する反射防止膜のエ ッチング速度の比である選択比を測定した。その結果を

[0034] 比較例1

来しに示す。

ピス (4ーヒドロキシ

イメル1125-80 (三井サイアナミッド社製) 60 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル1200 gに溶解させ、下地材溶液を制製した。この下地材溶液 をシリコンウェーハ上にスピンナー塗布し、90℃で9 0秒間乾燥処理を行い、さらに180℃で90秒間加熱 し、3000人の反射防止膜を形成した。前紀反射防止 聴について、実施例1と同様にして評価を行った。その 結果を表1に示す。

[0035] 建施例3

メチルトリメトキシシラン8、80g(0.06モ ル)、テトラメトキシシラン39、35g(0.26モ ル)、アントラセン-9-メタノール6,80g(0. 033モル)、プロピレングリコールジメチルエーテル 127 15g (1. 21モル)、水22, 13g (1. 23モル) 及び濃硝酸 5. 2 u 1 を配合し溶液を 得た。これを固形分濃度7.0重量%に調製した。

[0036]以下、実施例1と同様の手段で0、18 µ mのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジス トパターンは、良好な矩形の形状をなしていた。さらに 実施例1と同様にしてドライエッチング処理を行い、そ のエッチング速度及びホトレジスト膜に対する反射防止 膜のエッチング速度の比である選択比を測定した。その 結果を表1に示す。

[0037] (表1)

フェニル) スパ	<b>ルホン60g及びサ</b>	
	エッチング速度 (Å/min)	選択比 (反射防止疑のエッチング速度/DP — 611HL 腰のエッチング速度)
実施例1	2063.3	5.38
実施例2	2010.2	3.14
実施例3	1365.8	3.56
比較例1	633.1	1.65

#### 100381

[発明の効果] 本発明の反射防止膜形成用組成物は、エ ッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選 択比がとり易く、反射防止膜の膜厚を厚く形成でき基板 Fの段等を容易に平坦化できる。

## フロントページの続き

(72) 発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 贡店化工業株式会社内

(72) 発明者 大森 克実

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内

(72) 発明者 山田 知孝

神瓷川県川崎市中原区中丸子150番地 東 五店化工类株式会社内

(72) 発明者 萩原 嘉男 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 211025 AA00 AB15 AB16 AB17 AC04 AC08 AD01 AD03 BE00 BG00 DA34 FA03 FA12 FA17 FA41 5F046 PA01 PA02 PA09